

Removal of Acid Orange and Acid Black Dyes from Aqueous Solutions by Synthesized Graphene Oxide

Hossien Rezaee¹, Sayed Kamal Ghadiri², Mohammad Hassan Kowsari³, Farhad Fardi⁴, Mohammad Hossien Saghi⁵, Shahram Sadeghi⁶, Afshin Ghaderpoury⁷

1. BSc Student of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran. ORCID ID: 0000-0001-9771-5923

2. Assistant Professor of Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahroud University of Medical Sciences, Shahroud, Iran. ORCID ID: 0000-0001-7880-4701

3. MSc Student of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran. ORCID ID: 0000-0002-9468-767X

4. MSc of Analytical Chemistry, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran. ORCID ID: 0000-0001-8972-3683

5. Assistant Professor of Environmental Health Engineering, Non-Communicable Diseases Research Center, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran., (Corresponding Author), Tel: +98-05144018319, Email: saghi9@gmail.com, ORCID ID: 0000-0003-1802-7546

6. MSc of Environmental Health Engineering, Spiritual Health Research Center, Research Institute for Health Development, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran., (Corresponding Author), Email: shahram.sanna@yahoo.com, ORCID ID: 0000-0002-6119-721X

7. MSc Student of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran. ORCID ID: 0000-0002-4709-4660

ABSTRACT

Background and Aim: Colored wastewater discharged from industries can contaminate surface and groundwater. The aim of this study was to evaluate the efficiency of synthetic graphene oxide (GO) in the removal of industrial dyes.

Materials and Methods: Graphene oxide was synthesized by use of hydrothermal method and its physical and chemical properties were investigated. The parameters studied were initial dye concentration, pH, adsorbent dose, and contact time.

Results: TEM and SEM analysis of adsorbents showed that GO was formed separately and with a nanostructured layer. The results revealed that the efficiency decreased by increasing the concentration of pollutants, and increased by increasing the adsorbent dose. The highest efficiency (>0.92%) was obtained at acidic pH after 120 minutes. The results also showed that the adsorption process follows the Langmuir isotherm model ($R^2 > 0.99$), and the reaction kinetic fitted with pseudo-second order kinetic.

Conclusion: The use of GO for the removal of dyes in aqueous solutions was an applicable and suitable method. We recommend this method for removal of dye pollutants which are dangerous for the environment and human life.

Keywords: Acid black, Acid orange, Adsorption process, Graphene oxide

Received: Dec 17, 2019

Accepted: July 11, 2020

How to cite the article: Hossien Rezaee, Sayed Kamal Ghadiri, Mohammad Hassan Kowsari, Farhad Fardi, Mohammad Hossien Saghi, Shahram Sadeghi, Afshin Ghaderpoury. Removal of acid orange and acid black dyes from aqueous solutions by synthesized graphene oxide. *ŠJKU* 2020;25(5):22-36.

Copyright © 2018 the Author (s). Published by Kurdistan University of Medical Sciences. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-Non Commercial License 4.0 (CCBYNC), where it is permissible to download, share, remix, transform, and buildup the work provided it is properly cited. The work cannot be used commercially without permission from the journal

بررسی حذف رنگ اسید اورنج و اسید بلاک از محلول‌های آبی با استفاده از اکسید گرافن سنتز شده

شده

حسین رضایی^۱، سید کمال غدیری^۲، محمدحسن کوثری^۳، فرهاد فردی^۴، محمدحسین ساقی^۵، شهرام صادقی^۶، افشین قادریوری^۷

۱. دانشجوی کارشناسی مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران کد ارکید: ۹۷۷۱-۵۹۲۳-۰۰۰۰-۰۰۰۱
۲. استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شاهرود، شاهرود، ایران کد ارکید: ۴۷۰۱-۷۸۸۰-۰۰۰۰-۰۰۰۱
۳. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران. کد ارکید: ۷۶۷۳-۹۴۶۸-۰۰۰۰-۰۰۰۲
۴. کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران. کد ارکید: ۳۶۸۳-۸۹۷۲-۰۰۰۰-۰۰۰۱
۵. استادیار مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بیماری‌های غیرواگیر، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران (نویسنده مسئول)، تلفن: ۰۵۱۴۴۰۱۸۳۱۹، پست الکترونیک: saghi9@gmail.com، کد ارکید: ۷۵۴۶-۱۸۰۲-۰۰۰۰-۰۰۰۳
۶. کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات سلامت معنوی، پژوهشکده توسعه سلامت، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران (نویسنده مسئول)، پست الکترونیک: shahram.snn@yahoo.com، کد ارکید: ۷۲۱۳-۶۱۱۹-۰۰۰۰-۰۰۰۲
۷. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران کد ارکید: ۴۶۶۰-۴۷۰۹-۰۰۰۰-۰۰۰۲

چکیده

زمینه و هدف: فاضلاب‌های رنگی به علت سمیت بالا منجر به آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شوند. هدف از انجام این مطالعه بررسی کارایی حذف رنگ‌های اسید اورنج و اسید بلاک از محلول‌های آبی با استفاده از اکسید گرافن سنتز شده است.

مواد و روش‌ها: برای ساخت اکسید گرافن از روش هیدروترمال استفاده شد و مشخصات فیزیکی و شیمیایی آن مورد بررسی قرار گرفت، سپس پارامترهای غلظت اولیه رنگ ها، pH، دوز جاذب و زمان تماس در راندمان حذف آلاینده های رنگی مورد مطالعه قرار گرفت.

یافته‌ها: آنالیز TEM و SEM جاذب نشان داد که اکسید گرافن به صورت مجزا و لایه‌ای تشکیل شده است. نتایج نشان داد با افزایش غلظت آلاینده راندمان کاهش و با افزایش دوز جاذب راندمان افزایش می‌یابد. بیشترین راندمان در pH اسیدی و زمان ۱۲۰ دقیقه با راندمان بیش از ۹۲٪ به دست آمد. همچنین نتایج نشان داد که فرآیند جذب از ایزوترم لانگمویر ($R^2 > 0.99$) تبعیت می‌کند و کینتیک واکنش، از نوع شبه درجه دو است.

نتیجه‌گیری: استفاده از اکسید گرافن، روشی قابل کاربرد و مناسب برای حذف رنگ‌های آلاینده که می‌توانند مشکلاتی برای محیط زیست و انسان ایجاد کنند پیشنهاد می‌گردد.

کلمات کلیدی: اسید بلاک، اسید اورنج، فرآیند جذب، اکسید گرافن

وصول مقاله: ۹۸/۹/۲۶ اصلاحیه نهایی: ۹۹/۴/۱۷ پذیرش: ۹۹/۴/۲۱

مقدمه

تصفیه فاضلاب‌های رنگی با استفاده از روش‌های مؤثر یکی از مهم‌ترین چالش‌های پیش روی مهندسان محیط زیست است. سالانه در حدود 10^9 کیلوگرم رنگ در جهان تولید می‌شود که این رنگ ها دارای ساختار پیچیده مولکولی، غالباً سمی، سرطان‌زا (تولید گروه‌های آمین در تجزیه بی‌هوازی)، جهش‌زا، غیرقابل تجزیه بیولوژیک و پایدار می‌باشند که با ورود به محیط زیست اثرات زیان‌بار در آن ایجاد می‌کنند (۱-۳). همچنین به علت سمیت بالا منجر به آلودگی آب‌های سطحی و زیر زمینی می‌شوند و به طور گسترده در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند؛ که در این بین صنایع نساجی رتبه اول در استفاده از رنگ‌ها جهت رنگ‌آمیزی الیاف را دارا می‌باشند (۴، ۵). صنایع نساجی یکی از عمده‌ترین صنایع پایه در هر کشور محسوب می‌شوند و معمولاً مشخصه اصلی پساب آن ها رنگی بودن آن‌ها است. این صنایع به علت تنوع در رنگ مصرفی و روش‌های تولید، پساب‌هایی با کمیت و کیفیت شیمیایی متفاوت تولید می‌کنند (۶، ۷). حدود ۱۰ تا ۲۰ درصد از کل رنگ مصرفی در این صنایع وارد فاضلاب تولیدی می‌شود. وجود مواد رنگ‌زا، پاک‌کننده‌ها و چسب‌ها در فاضلاب نساجی به دلیل قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیکی بسیار کم آن‌ها، در عملیات تصفیه بیولوژیکی ایجاد اختلال می‌نماید. بعضی از این ترکیبات نمک‌هایی از مشتقات حلقه بنزن هستند؛ که سرطان‌زا می‌باشند (۸، ۹). تخلیه مسقیم فاضلاب صنعت نساجی به داخل مجاری فاضلاب رو و یا در محیط، سبب تشکیل لایه‌های لجن حاوی الیاف می‌شود. نیتروژن و فسفر مواد رنگ‌زا نیز رشد جلبک‌ها را افزایش داده و مشکل رشد جلبک را در آب‌های پذیرنده موجب می‌گردند (۱۱)، (۱۰)؛ لذا پساب‌های حاصل از صنایع نساجی به دلیل اینکه حاوی آلاینده‌های آلی رنگ‌زا هستند، منبع عمده آلودگی محیط زیست از نظر طیف وسیع آلاینده‌ها و پیچیدگی ساختار هستند (۱۲). اکثر رنگ‌های مصرفی صنایع نساجی

منشأ آلی دارند و عمدتاً از نمک‌های دی آزو، فتالوسیانین و آنتراکینون تشکیل شده است. رنگ‌های آزو یکی از بزرگ‌ترین رنگ‌های سنتتیک هستند که چند پیوند آزو (N-N) دارند. این گروه از رنگ ها به دلیل ارزان بودن، رنگ‌ریزی ساده و سمیت کمتر به طور گسترده‌ای استفاده می‌شود. رنگ‌ها در فرمول ساختاری خود چندین حلقه آروماتیک دارند که به دلیل سمی بودن و تجزیه پذیری طولانی اگر بدون تصفیه وارد محیط زیست شوند اثرات سوئی بر محیط زیست پیرامون خود وارد می‌کنند (۱۳)؛ بنابراین نگرانی اصلی اثر این رنگ ها در محیط به دلیل سرطان‌زا بودن بالقوه این مواد شیمیایی است؛ لذا سمی بودن بالقوه رنگ و اثر آن بر میزان شفافیت و دید در آب‌های سطحی و حذف و تخریب رنگ‌های آلی به موضوعی مهم در سال‌های اخیر تبدیل شده است (۱۴، ۵). جهت رنگ‌زدایی فاضلاب‌های رنگی روش‌های متفاوتی مورد بررسی قرار گرفته است که از جمله می‌توان به روش‌های انعقاد و لخته‌سازی، اکسیداسیون شیمیایی، تصفیه الکتروشیمیایی، تعویض یون، اکسیداسیون پیشرفته، تجزیه آنزیمی، جذب سطحی و استفاده از فوتوکاتالیست‌ها اشاره کرد (۱۷-۱۵، ۱۰). در این میان جذب سطحی یکی از فرآیندهایی است که بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است. استفاده از جاذب‌ها نسبت به روش‌های متداول تصفیه دارای مزایای زیادی است مانند عدم سمیت، بازیافت فلزات، هزینه کم، در دسترس بودن و قابلیت استفاده مجدد، عدم تولید لجن شیمیایی، بازده بالا، عملیات آسان، اقتصادی بودن برای حجم زیادی از فاضلاب حاوی غلظت پایین آلاینده‌ها (۲۰-۱۸). در جذب سطحی از جاذب‌های مختلفی مثل کربن فعال، خاکستر، بنتونیت، بیومس، زغال فعال، زغال کک و پلیمرها استفاده شده است (۱۹). در فرآیند جذب، کربن فعال یک جاذب استاندارد و متداول است ولی هزینه احیا و تولید آن بالا است، به همین دلیل اخیراً محققین را بر آن داشته که به دنبال جاذب‌های ارزان قیمت و جدیدتری در این زمینه باشند (۲۲)،

روی صفحاتش، گروه‌های اکسیژنی وجود دارد وجود گروه‌های اکسیژنی، توانایی برای تأیید ساختار اکسید گرافن از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و برای تعیین قطر منافذ و شکل اکسید گرافن از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM یا Scanning electron microscope) مدل (Philips Xi) استفاده شد. (30, Philips, Made in Netherlands)

تهیه نمونه:

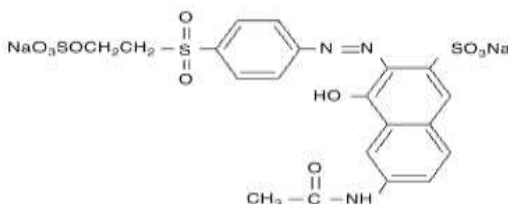
این مطالعه آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته در آزمایشگاه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی سبزوار انجام گردیده است. رنگ‌های مورد استفاده در این تحقیق از گروه رنگ‌های آزو با نام اسید اورنج و اسید بلاک (ساخت شرکت الوان ثابت همدان با درصد خلوص ۹۹٪) بود؛ که از جمله رنگ‌های پر مصرف در صنعت نساجی کشور می‌باشند. جدول شماره ۱، خصوصیات رنگ‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. محلول مادر رنگزای (۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر) با حل کردن یک گرم رنگ در آب یونزدایی شده تهیه گردید و برای جلوگیری از تغییرات غلظت، محلول استوک در یخچال نگهداری شد؛ و از این محلول به عنوان محلول مادر در انجام آزمایش‌ها استفاده گردید. غلظت‌های کاربردی جهت انجام آزمایش‌های محلول رنگی در چهار غلظت ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ میلی گرم در لیتر (میزان غلظت رنگ در صنایع پساب نساجی معمولاً در این رنج قرار دارد) بود. کلی غلظت‌ها با استفاده از آب دی یونیزه و در دمای آزمایشگاه ۲۵ درجه سانتی گراد ساخته شد.

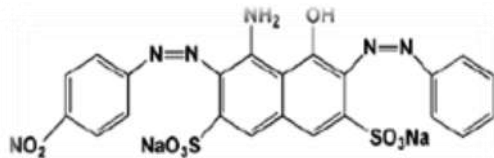
۲۱). گرافن اکساید ماده‌ای است که به صورت تک لایه، با ساختار شش ضلعی و کریستالی ساخته شده است که بر برهم‌کنشی بهتری با مواد دارد و امکان پیوندهای کووالانسی صفحات را به پلیمرها یا مواد دیگری را ایجاد می‌کند. این ماده همچنین از زیست سازگاری بهتری برخوردار است و می‌تواند در صنایع پزشکی کاربردهای بهتری از خود نشان دهد. اکسید گرافن ساختار لانه زنبوری دارد و به دلیل داشتن الکترون‌های آزاد خاصیت رسانایی الکتریکی بالایی از خود نشان می‌دهد. اکسید گرافن دارای خاصیت آمفی فلیکاین است که می‌تواند همانند سورفاکتانت عمل کند و این ویژگی سورفاکتانتی اکسید گرافن موجب می‌شود تا بتوان از آن به عنوان عامل دیسپرس کننده برای انحلال مواد نامحلول استفاده کرد (۲۳). هدف از این مطالعه بررسی کارایی اکسید گرافن در حذف رنگ‌های آزو و با نام تجاری اسید بلاک (رنگ آزو سولفوناته) و اسید اورنج به عنوان رنگ‌های پر کاربرد در صنایع نساجی از فاضلاب سنتتیک با استفاده از اکسید گرافن سنتزی به عنوان روش ساده و ارزان می‌باشد. همچنین داده‌های تعادلی ایزوترم و سینتیک جذب نیز به منظور بررسی واکنش‌های بین آلاینده و اکسید گرافن بررسی شد. علاوه بر این مقایسه راندمان جاذب، تأثیر عوامل محیطی مانند pH، زمان تماس و غلظت اولیه رنگ مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

تعیین مشخصات جاذب:

جدول ۱. مشخصات رنگ‌های مورد استفاده در تحقیق

نام رنگ	ساختار شیمیایی
اسید اورنج ۳ آر	
رابطه شیمیایی	گروه
$C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$	راکتیو
وزن مولکولی (g/mol)	۶۱۷/۵۴

نام رنگ	ساختار شیمیایی
اسید بلاک ۱	
رابطه شیمیایی	گروه
$C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$	راکتیو
وزن مولکولی (g/mol)	۶۱۶/۴۹

روش انجام آزمایش:

جهت سنجش غلظت رنگ‌های مورد مطالعه از دستگاه اسپکتروفتومتر (UV-Vis Shimadzu- DR 5000) استفاده شد؛ در نهایت بهترین طول موج که حداکثر جذب را برای رنگ مدنظر داشته باشد ۵۹۰ نانومتر و ۵۶۶ نانومتر به ترتیب برای رنگ‌های اسید بلاک ۱ و اسید اورنج ۳ آر تعیین گردید؛ غلظت مجهول رنگ در مراحل بعدی آزمایش با استفاده از منحنی استاندارد مربوط به رنگ‌های اسید بلاک ۱ و اسید اورنج ۳ آر در محدوده ۲۰-۵ میلی-گرم بر لیتر با تزریق نمونه‌های استاندارد با غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. برای انجام آزمایش‌ها نمونه‌های رنگ با غلظت مشخص در بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری آماده شد، جهت بررسی اثر محدوده pH (۳، ۵، ۷ و ۹) از اسید سولفوریک و سود سوزآور، یک نرمال (برند مرک آلمان) جهت تنظیم pH و سنجش آن از دستگاه pH متر دیجیتالی (Inolab pH Model 720،

کمک شیکر معمولی و مغناطیسی (Oxitorp IS6, WTW Co, MADE in Germany) استفاده شد. با کمک شیکر معمولی و مغناطیسی (Oxitorp IS6, WTW Co, MADE in Germany) در سرعت اختلاط ۲۵۰ دور در دقیقه به مدت یک ساعت، اختلاط محلول‌های رنگی انجام شد. سپس کلیه نمونه‌ها قبل از اندازه‌گیری، از کاغذ صافی (Watman number 41μ) عبور داده شد و غلظت رنگ‌های اسید بلاک ۱ و اسید اورنج ۳ آر با دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری گردید. بعد از تهیه نمونه مادر، آزمایش‌های جذب در سیستم ناپیوسته انجام گرفت و فاکتورهای مؤثر بر انجام فرآیند مورد مطالعه شامل pH، زمان تماس، دوز جاذب و غلظت رنگ در مراحل جداگانه به صورت ذیل بررسی شدند. در ابتدا جهت تعیین pH بهینه حذف رنگ‌های اسید بلاک ۱ و اسید اورنج ۳ آر، به ترتیب محلول رنگ با غلظت ۱۵ و ۵ میلی گرم بر لیتر و جاذب اکسید گرافن با دوز ۰/۶ و ۰/۴ گرم بر لیتر مورد استفاده

R = درصد حذف رنگ (%)

آزمایش‌ها با ثابت در نظر گرفتن متغیرهای بهینه و بررسی تک تک پارامترها انجام شده است و تمام آزمایش‌ها بر اساس روش‌های استاندارد آب و فاضلاب برای هر پارامتر انجام شد و به منظور اطمینان از دقت و صحت نتایج، آزمایش‌ها با دو بار تکرار انجام گردید و میانگین به دست آمده از تکرار آزمایش‌ها گزارش گردید. همچنین در این مطالعه از دو مدل ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیخ برای داده‌های تعادلی ایزوترم رنگ بر روی جاذب اکسید گرافن، استفاده گردید.

یافته‌ها

آنالیز SEM، TEM

همان‌طور که در شکل شماره ۱ نشان داده شده است. تصاویر مربوط به TEM و SEM اکسید گرافن سنتز شده نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که اکسید گرافن به صورت مجزا و لایه ای تشکیل شده است.

قرار گرفت. پس از تعیین pH بهینه رنگ، میزان جذب برای هر یک از غلظت‌های محلول تهیه شده در تماس با دوزهای ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶ و ۰/۸ گرم از اکسید گرافن در زمان تماس‌های ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰ و ۲۱۰ دقیقه تعیین شد. در مرحله بعد، پس از تعیین pH و زمان تماس بهینه جذب و با ثابت نگه داشتن مقادیر آن‌ها، محلول‌های رنگ با غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد و میزان جذب در پنج دوز جاذب ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ گرم در لیتر تعیین شد و غلظت رنگ خروجی (پس از عبور از صافی برای اطمینان از جداسازی ماده جاذب) مشخص گردید.

مقدار رنگ‌های حذف شده توسط اکسید گرافن و راندمان حذف آن از طریق روابط ۱ و ۲ به‌دست آمد (۱۸).

$$(1) \quad q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V$$

q_e = ظرفیت جذب رنگ (میلی گرم بر گرم)

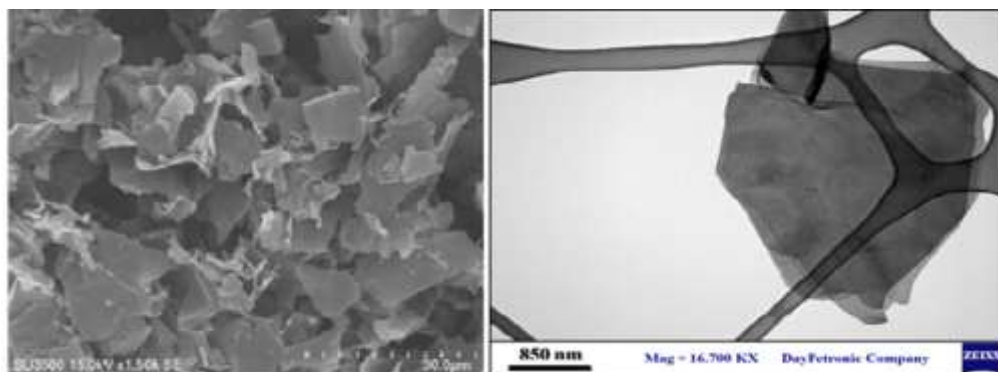
C_0 = غلظت اولیه رنگ (میلی گرم بر لیتر)

C_e = غلظت باقیمانده رنگ (میلی گرم بر لیتر)

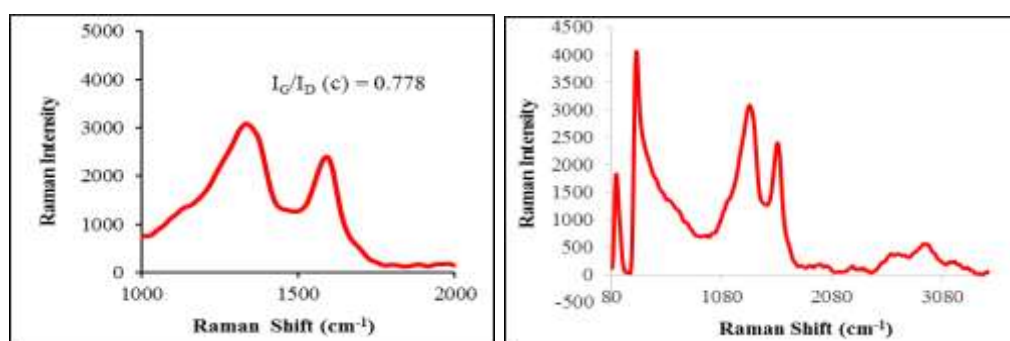
m = دوز جاذب (گرم)

V = حجم نمونه (لیتر)

$$(2) \quad R (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$



شکل ۱. تصاویر SEM، TEM اکسید گرافن



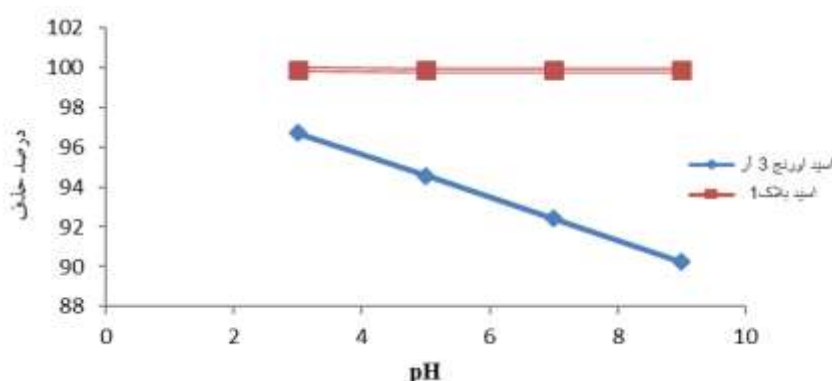
شکل ۲. تست رامان انجام شده برای اکسید گرافن

شدت و فرکانس باند G بیانگر تورق مناسب صفحات گرافنی و تشکیل گرافن کم لایه می باشد.

تأثیر pH بهینه

به منظور بررسی اثر پارامتر pH بر راندمان حذف رنگ، مطالعات در محدوده های pH های مختلف (۳، ۵، ۷ و ۹) در مدت زمان یک ساعت انجام پذیرفت که نتایج مرتبط با تأثیر تغییرات pH بر کارایی حذف در نمودار شماره ۱ نشان داده شده است. با توجه به نمودار راندمان حذف رنگ اسید اورنج ۳ آر با کاهش pH روند صعودی دارد به نحوی که در pH=۷ راندمان حذف بیش از ۹۲ درصد می باشد و در pH های قلیایی راندمان حذف رنگ کاهش یافت.

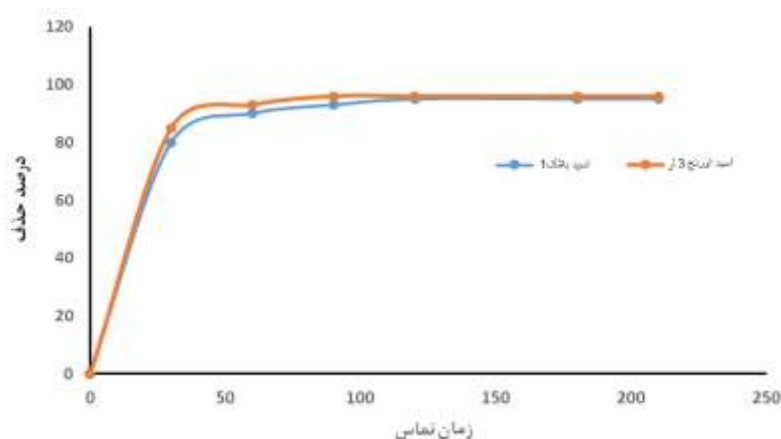
طیف رامان گرافن اصولاً دارای سه باند اصلی D، G و 2D است. پیک شدیدی که در حدود 1333 cm^{-1} ظاهر می شود به باند D تعلق دارد که ناشی از حلقه های باز شده کربن sp^2 است. حلقه های باز شده کربن معمولاً در لبه صفحات گرافن مشاهده می شوند. از آنجایی که KOH توانایی حذف کربن های بی نظم را از لبه صفحات گرافن دارا می باشد، مشاهده می شود که مرحله احیاء شیمیایی به کمک این ماده تأثیری بسزایی بر روی باند D داشته و می توان نتیجه گرفت که صفحات گرافنی سنتز شده دارای لبه های تمیز و عاری از حلقه های باز شده کربن بوده و پایداری بالایی دارد. پیک دوم که در حدود 1585 cm^{-1} ظاهر می شود، متعلق به باند G بوده و ناشی از اتم های کربن با پیوندهای هیبرید شده sp^2 می باشد که شامل ورقه های گرافن است (شکل شماره ۲) تغییرات مشاهده شده در



نمودار ۱. اثر pH بر میزان حذف رنگ با غلظت ۰/۴ گرم در لیتر اکسید گرافن در مدت زمان تماس یک ساعت با غلظت اولیه ۵ میلی گرم در لیتر

بین جاذب و جذب شونده در نمودار شماره ۲ نشان داده شده است. بیشترین جذب در ۶۰ دقیقه اول صورت گرفته بود

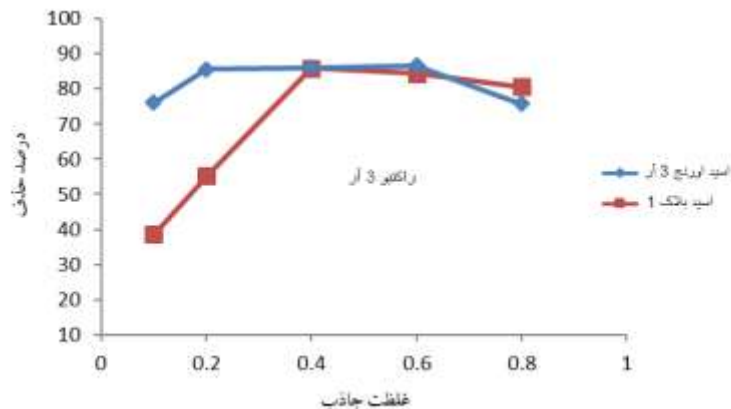
راندمان حذف رنگ با تغییر در بازه زمانی مختلف (۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰ و ۲۱۰) برای رنگ‌های اسید بلاک ۱ و اسید اورنج ۳ آر مورد بررسی قرار گرفتند. اثر زمان ماند



نمودار ۲. تأثیر زمان تماس بر کارایی حذف رنگ در pH برابر ۵ و دوز جاذب ۰/۴ گرم در لیتر و غلظت اولیه ۵ میلی-گرم در لیتر برای رنگ‌های اسید اورنج ۳ آر و اسید بلاک ۱

(۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶ و ۰/۸ گرم بر لیتر) در زمان تماس یک ساعت، pH خنثی و غلظت‌های اولیه ۵ میلی‌گرم در لیتر برای رنگ‌های اسید اورنج ۳ آر و اسید بلاک ۱ را نشان می‌دهد. حداکثر و حداقل عملکرد حذف رنگ مطابق نمودار شماره ۳ برای رنگ‌های اسید اورنج ۳ آر و اسید بلاک ۱ به ترتیب ۰/۴ - ۰/۱ و ۰/۸ - ۰/۶ گرم بر لیتر جاذب به دست آمد.

تأثیر غلظت جاذب مناسب‌ترین مقدار وزن جاذب، ۰/۴ و ۰/۶ گرم در لیتر به ترتیب برای رنگ‌های اسید اورنج ۳ آر و اسید بلاک ۱ انتخاب گردید؛ زیرا راندمان حذف تا این مقدار افزایش پیدا کرده؛ اما بعد از آن درصد حذف افزایش چشمگیری نداشت. علاوه بر آن، میزان کدورت مایع افزایش می‌یافت. نمودار شماره ۳ نتایج تأثیر غلظت‌های مختلف اکسید گرافن

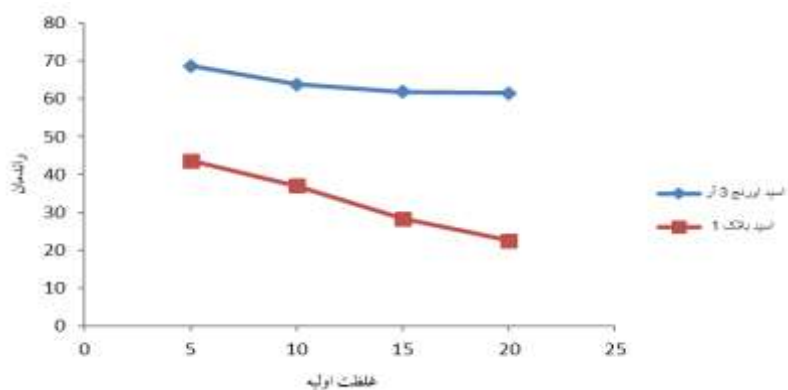


نمودار ۳. تأثیر غلظت‌های مختلف جاذب بر کارایی حذف در pH خنثی، زمان تماس ۲ ساعت و غلظت‌های اولیه ۵ میلی گرم در لیتر

بررسی قرار گرفت و نتایج آن در نمودار شماره ۴ نشان داده شده است. طبق این نمودار، با افزایش غلظت رنگ، راندمان حذف رنگ کاهش پیدا کرده است، به طوری که بالاترین راندمان حذف به ترتیب برای رنگ‌های اسید اورنج ۳ آر و اسید بلاک ۱ در غلظت ۵ میلی گرم در لیتر به دست آمد.

تأثیر غلظت اولیه رنگ

در این پژوهش تأثیر غلظت‌های رنگ (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ میلی گرم بر لیتر) و مقدار دوز جاذب (به ترتیب برای حذف رنگ‌های اسید اورنج ۳ آر و اسید بلاک ۱، ۰/۴ و ۰/۶ گرم بر لیتر) در pH=۷ و زمان تماس تعادل (۶۰ دقیقه) مورد



نمودار ۴. تأثیر غلظت‌های مختلف اولیه رنگ بر کارایی حذف در pH خنثی، زمان تماس یک ساعت و غلظت‌های جاذب ۰/۴ برای رنگ‌های اسید اورنج ۳ آر و اسید بلاک ۱ از محلول‌های آبی

گرفت. ایزوترم جذب فروندلیخ بر مبنای جذب ناهمگن، چندلایه‌ای و توزیع غیریکنواختی از گرمای جذب ماده جذب شونده بر روی جاذب است در حالی که ایزوترم جذب لانگمویر بیانگر جذب تک لایه ای، همگن و یکنواخت با انرژی یکسان بر روی تمامی سطوح جاذب

ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های جذب، روابط و معادلات ریاضی تهیه شده برای تشریح حالت تعادل جزء جذب شونده بین فاز جامد و سیال می‌باشد. داده‌های تجربی تعادل جذب، با مدل‌های ایزوترم جذب فروندلیخ و لانگمویر مورد بررسی قرار

C_e غلظت اولیه اسید اورنج ۳ آر و اسید بلاک ۱ است که در اینجا ۵ میلی گرم در لیتر بود. R_L بیانگر نوع ایزوترم است. معادله ایزوترم جذب فروندلیخ در معادله شماره ۵ نشان داده شده است:

$$(۵) \quad \ln q_e = \ln K_f \frac{1}{n} \ln C_e$$

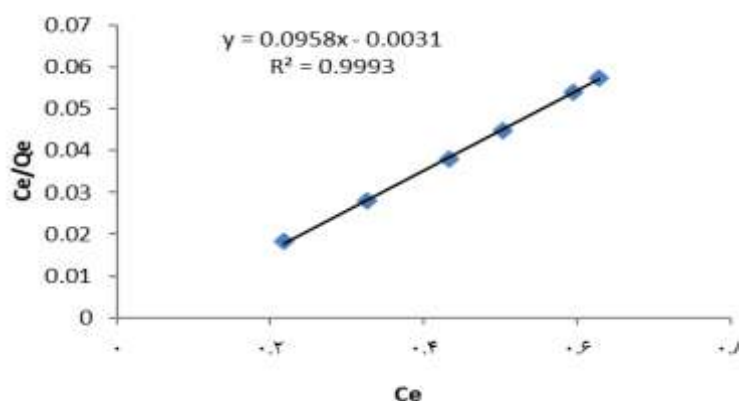
که در آن K_f و n ثابت‌های جذب معادله فروندلیخ هستند که در آن K_f ظرفیت جذب در غلظت واحد، $\frac{1}{n}$ شدت جذب سطحی می‌باشد. همان‌طور که در جدول ۳ مشخص است؛ برای رنگ اسید بلاک ۱ و برای اسید اورنج ۳ آر داده‌های تعادلی از مدل لانگمویر (نمودار شماره ۵) نسبت به مدل فروندلیخ (نمودار شماره ۶) تبعیت بیشتری دارند. همچنین داده‌های تعادلی مدل لانگمویر و فروندلیخ برای حذف رنگ اسید بلاک ۱ (R_1) نسبت به اسید اورنج ۳ آر (R_2) بهتر است ($R_2 < R_1$).

است و بیان می‌کند که هیچ‌گونه فرآیند انتقالی از ماده جذب شونده در سطح جاذب رخ نداده است (۲۳). ایزوترم جذب لانگمویر:

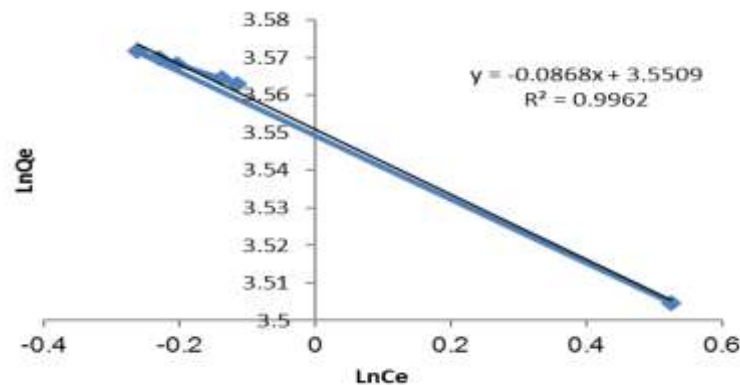
$$(۳) \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^\circ b} + \frac{C_e}{Q^\circ}$$

که q_e ($g.m^{-1}$) مقدار رنگ جذب شده به ازای هر گرم جاذب و C_e ($mg.L^{-1}$) غلظت تعادلی رنگ‌های اسید بلاک و اسید اورنج در حالت تعادل است. Q° و b پارامترهای لانگمویر هستند که به ترتیب مربوط به حداکثر ظرفیت جذب و انرژی همبستگی جذب‌اند. نموداری از $\frac{C_e}{q_e}$ در مقابل C_e خط راستی از شیب $\frac{1}{Q^\circ}$ و محل تقاطع $\frac{1}{bQ^\circ}$ را نشان می‌دهد. مشخصه اساسی ایزوترم لانگمویر ثابت بدون بعدی به نام پارامتر تعادل (۲۳) است که توسط معادله شماره ۴ تعریف می‌شود:

$$(۴) \quad R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$



نمودار ۵. مدل ایزوترم لانگمویر برای حذف رنگ اسید اورنج ۳ آر از محلول‌های آبی توسط جاذب اکسید گرافن



نمودار ۶. مدل ایزوترم فروندلیخ برای حذف رنگ اسید بلاک ۱ از محلول‌های آبی توسط جاذب اکسید گرافن

جدول ۳. پارامترهای مدل اغوترم‌های لانگمویر، فروندلیخ برای حذف رنگ-های اسید اورنج ۳ آر و اسید بلاک ۱ از محلول‌های آبی توسط جاذب اکسید گرافن

جذب	ثابت لانگمویر R^2	ثابت فروندلیخ R^2
اسید اورنج ۳ آر	۰/۹۹۹۳	۰/۹۷۳۸
اسید بلاک ۱	۰/۹۹۹۹	۰/۹۹۶۲

سینتیک واکنش

سینتیک جذب با آنالیز مدل‌های سینتیک درجه یک و دو کاذب به دست آمد. یکی از مهم‌ترین عوامل برای طراحی سیستم جذب، پیش‌بینی سرعت فرآیند جذب است که به وسیله سینتیک کنترل می‌شود؛ به عبارتی، سینتیک به مطالعه‌ی سرعت فرآیند حذف رنگ و تأثیر زمان واکنش بر کارایی حذف آلاینده می‌پردازد. سینتیک جذب برای تعیین مکانیسم کنترل فرآیندهای جذب سطحی مانند جذب در سطح، واکنش شیمیایی و یا مکانیسم‌های نفوذ استفاده می‌گردد که عوامل مؤثر بر روی سرعت واکنش را تعیین می‌نماید. معادله سینتیکی شبه درجه اول بر مبنای ظرفیت جاذب بوده و زمانی که جذب سطحی با استفاده از نفوذ در یک لایه‌ی مرزی رخ دهد، مورد استفاده قرار می‌گیرد در صورتی که معادله سینتیکی شبه درجه دوم بیان می‌کند که فرآیند جذب شیمیایی کنترل کننده و غالب در

فرآیند جذب سطحی است (۲). برای تعیین سینتیک جذب

از معادلات سینتیکی شبه درجه اول و درجه دوم استفاده می‌گردد که به شرح ذیل می‌باشند: (معادله شماره ۶)

$$(۶) \ln(q_{eq} - q) = \ln q_{eq} - \frac{K_1 t}{2.303}$$

q و q_{eq} (mg. g⁻¹) مقدار رنگ جذب شده به ازای هر گرم جاذب در زمان t و در حالت تعادل است.

K_1 ثابت سینتیک مرتبه اول (min⁻¹) است. با فرض خطی بودن تغییرات، K_1 از شیب نمودار $\ln(q_{eq} - q)$ در مقابل t تعیین می‌شود؛ که توسط معادله شماره ۷ تعریف می‌شود:

$$(۷) \frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t$$

اگر معادله شبه درجه دوم قابل کاربرد باشد نمودار $\frac{t}{q_{eq}}$ در

مقابل t از معادله فوق باید یک رابطه خطی را نشان دهد. K_2

رنگ‌زا از ۲۵ تا ۲۰۰ میلی گرم در لیتر درصد حذف با افزایش اولیه غلظت رنگ‌زا کاهش می‌یابد. این امر را می‌توان به دلیل افزایش نیروی رانش (Driving Force) با افزایش غلظت اولیه رنگ توضیح داد (۲۵). در مطالعه مشابهی که توسط Yang و همکاران (۲۰۰۸) بر روی حذف رنگ با استفاده از فیبر کربن فعال انجام گرفته است افزایش کارایی حذف رنگ با کاهش اولیه آلاینده مشاهده گردیده

است (۲۶). با افزایش زمان تماس راندمان حذف افزایش می‌یابد که این افزایش جذب می‌تواند ناشی از افزایش تعداد پخورددهای بین آلاینده و جاذب باشد که هر چه زمان ماند بیشتر شود احتمال برخورد بیشتر شده و جذب آلاینده به وسیله جاذب مورد نظر افزایش می‌یابد. معمولاً زمان بهینه به زمانی اطلاق می‌شود که آلاینده در حد مطلوبی حذف گردد و چنانچه زمان واکنش از این حد

فرا تر رود فرآیند از لحاظ کاربردی زمان مقرون به صرفه نبوده و همچنین کارایی حذف آلاینده بسیار کم خواهد بود (۵). در پژوهش مشابهی که توسط Samarghandi و همکارانش (۲۰۱۲) در مورد کارایی حذف رنگ اسید رد ۱۸ توسط کربن فعال ساخته شده از درخت سرو مورد مطالعه قرار گرفت نشان داد که بلایفایش زمان ماند راندمان حذف رنگ افزایش یافته است (۲۷). در بررسی اثر غلظت اولیه رنگ، درصد حذف با افزایش غلظت رنگ کاهش

یافت. این افزایش راندمان به این دلیل است که هر چه غلظت ماده آلاینده اولیه کمتری در برخورد با یک مقدار مشخصی جاذب قرار می‌گیرد، احتمال جذب بیشتری بر روی جاذب وجود دارد. این امر نشان می‌دهد که جذب سطحی تا حد زیادی به غلظت اولیه رنگ بستگی دارد، با این حال، در غلظت‌های بالا نقاط در دسترس جذب کمتر می‌شود و در نتیجه درصد جذب رنگ با افزایش غلظت

رنگ کاهش می‌یابد (۲۴). در بررسی اثر جاذب، درصد جذب با افزایش غلظت اکسید گرافن افزایش یافت. به گونه‌ای که درصد حذف رنگ اسید اورنج ۳ آر از ۳۸ درصد در غلظت جاذب ۰/۱ گرم، به ۸۵ درصد در غلظت جاذب ۰/۴ افزایش یافت. این افزایش کارایی، مربوط به

ثابت سینتیک مرتبه دوم $(g \text{ (mg.min)}^{-1})$ است. Q_{eq} و K_F از شیب و نقطه تقاطع نمودار تعیین می‌شوند. طبق نتایج حاصل از آزمایش، با توجه به ثابت تعادلی سینتیک درجه دوم برای رنگ اسید بلاک ۱ $R=0.9954$ و برای رنگ اسید اورنج ۳ آر $R=0.9977$ سرعت واکنش تابع سینتیک شبه درجه دوم است.

بحث

نتایج حاصل از مطالعه نشان دهنده کارایی مناسب جاذب بوده و همچنین نشان دهنده تأثیر پارامترهای مورد مطالعه بر روی حذف آلاینده‌های رنگی بود. pH یک پارامتر بسیار مهم، در افزایش راندمان جذب رنگ می‌باشد؛ به طوری که بیشترین میزان حذف رنگ در pH اسیدی صورت گرفته است. وجود گروه‌های آکسوکروم در رنگ اسید بلاک ۱، مانند گروه‌های عامل هیدروکسیل، آمینو و نیترو، بسته به مقدار pH خاصیت الکترون‌گاتیو خواهند داشت؛ بنابراین اثر pH در راندمان حذف، با این خاصیت رنگ قابل توجیه می‌باشد. همچنین pH محلول نیز، در دست‌یابی به حداکثر حذف رنگ مؤثر است. کاهش رنگ محلول، یک فرآیند کاملاً هدایت شده است که در حضور اکسید گرافن و شرایط اسیدی با شدت فراوانی انجام می‌گیرد (۲۴)، به طوری که در حذف رنگ اسید اورنج ۳ آر در $pH=3$ بیش از ۹۶ درصد رنگ حذف شده است. در حالی که در شرایط قلیایی $pH=9$ حدود ۹۰ درصد رنگ حذف شده است. علاوه بر این افزایش راندمان حذف رنگ در pH پایین را می‌توان به دلیل حضور یون H^3O^+ دانست. در بعضی از موارد نیز یون H^+ با دادن پروتون با کاتیون‌های رنگ پیوند ایجاد کرده که این پیوند باعث می‌شود میزان حذف کاتیون‌های رنگ بهتر و بیشتر انجام گیرد. دارینی و همکاران (۱۳۹۲) در پژوهشی حذف رنگ اسید بلاک ۱ از محلول‌های آبی را با استفاده از آهن با ظرفیت صفر بررسی کردند و دریافتند در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، pH خنثی، غلظت جاذب ۱/۶ گرم در ۲۰۰ میلی لیتر و غلظت اولیه

افزایش میزان جاذب و در نتیجه بیشتر شدن برخورد های بین جاذب و آلاینده می شود؛ که نتیجه آن چسبیدن آلاینده بیشتری به جاذب می باشد. در مطالعه حسین زاده و همکاران (۱۳۹۰) نتایج مشابهی بدست آمده است (۲۸). در بررسی معادلات جذب، رابطه لانگمویر تعریف دقیق تری را از داده های حاصل از آزمایش نشان داد، به طوری که مقدار بالای ضریب همبستگی بیانگر این موضوع است ($R_2 = 0/9993$ برای اسید اورنج ۳ آر و $R_2 = 0/9999$ برای اسید بلاک ۱). مدل ایزوترمی لانگمویر بیان کننده این امر می باشد که یک لایه از رنگ سطح جاذب را پوشانده و جذب سطحی هر مولکول جزء جذب شونده دارای انرژی فعال سازی برابری است. در نتیجه بیانگر همگن بودن جاذب سنتز شده است (۱۸). قانعیان و همکاران (۱۳۸۸) در طرح کاربرد پوسته تخم مرغ به عنوان جاذب طبیعی در حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۲۳ از فاضلاب سنتتیک نساجی، ۸۰/۷ درصد حذف رنگ داشته اند، در حالی که در تحقیق حاضر بیش از ۸۵/۹۶ برای رنگ اسید اورنج ۳ آر و ۸۶/۶۸ برای رنگ اسید بلاک ۱ درصد حذف رنگ صورت گرفته است. این امر نشان دهنده کارایی بالاتر اکسید گرافن در حذف رنگ می باشد (۲۹). با توجه به روش ارزان و ساده سنتز اکسید گرافن، می توان این ماده را از نظر اقتصادی برای حذف آلاینده های رنگی، جاذبی ارزان و مقرون به صرفه محسوب کرد.

منابع

1. Le TX, Bechelany M, Lacour S, Oturan N, Oturan MA, Cretin M. High removal efficiency of dye pollutants by electron-Fenton process using a graphene based cathode. Carbon. 2015; 94: 1003-11.
2. Robati D, Mirza B, Rajabi M, Moradi O, Tyagi I, Agarwal S, Gupta VK. Removal of hazardous dyes-BR 12 and methyl orange using graphene oxide as an adsorbent from aqueous phase. Chem Eng J. 2016; 284: 687-97.
3. Mohammadi MJ, Khaniabadi YO, Basiri H, Amrane A, Nourmoradi H, Momtazan M, et al. Montmorillonite as adsorbent for the removal of methyl red from aqueous solution. Fresenius Environ Bull. 2017; 26:4088-96.

نتیجه گیری

با توجه به نتایج به دست آمده از مطالعه، می توان استفاده از اکسید گرافن را با توجه به کارایی بالای آن در حذف رنگ برای سایر آلاینده های زیست محیطی نیز مورد استفاده قرار داد. نتایج همچنین مشخص کرد که اندازه اکسید گرافن مورد استفاده در تحقیق متری بوده که خود این امر نشان دهنده کارایی بالا در میزان دوز پایین است. در نهایت با توجه به سهولت کاربرد و همچنین سنتز ساده و ارزان آن، کارایی بالای این روش در حذف رنگ های آزو از محلول های آبی، استفاده از این روش برای حذف آلاینده های صنعتی به خصوص پساب های صنعت نساجی که می توانند خطرات زیادی را برای محیط زیست و سلامتی انسان ایجاد کنند پیشنهاد می گردد.

تشکر و قدردانی

مقاله حاضر منتج از طرح تحقیقاتی مصوب شورای پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار با کد IR.MEDSAB.REC.1398.006 است. بدین وسیله از حمایت های مالی کمیته تحقیقات دانشجویی و معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار و کارشناس آزمایشگاه های مهندسی بهداشت محیط کمال تشکر و قدردانی را داریم.

4. Li H, Liu S, Zhao J, Feng N. Removal of reactive dyes from wastewater assisted with kaolin clay by magnesium hydroxide coagulation process. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2016; 494:222-7.
5. Saha A, Basak BB, Ponnuchamy M. Performance of activated carbon derived from *Cymbopogon winterianus* distillation waste for scavenging of aqueous toxic anionic dye Congo red: Comparison with commercial activated carbon. *Sep Sci Technol.* 2019: 1-14.
6. Borges GA, Silva LP, Penido JA, de Lemos LR, Mageste AB, Rodrigues GD. A method for dye extraction using an aqueous two-phase system: Effect of co-occurrence of contaminants in textile industry wastewater. *J Environ Manage.* 2016;183: 196-203.
7. Gholami M, Farzadkia M, Zandsalimi Y, Sadeghi S, Abouee Mehrizi E. Efficacy of Crdoped ZnO nanoparticles in removal of reactive black 5 dye from aqueous solutions in presence of solar radiation. *J Mazandaran Univ Med Sci.* 2016; 26: 59-69.
8. Arslan S, Eyvaz M, Gürbulak E, Yüksel E. A review of state-of-the-art technologies in dye-containing wastewater treatment—the textile industry case. *Text Wastewater Treat.* 2016: 1-28.
9. Dutta S, Ghosh A, Satpathi S, Saha R. Modified synthesis of nanoscale zero-valent iron and its ultrasound-assisted reactivity study on a reactive dye and textile industry effluents. *Desalination Water Treat.* 2016; 57(41): 19321-32.
10. Raman CD, Kanmani S. Textile dye degradation using nano zero valent iron: a review. *J Environ Manage.* 2016; 177: 341-55.
11. Waqas R, Arshad M, Asghar HN, Asghar M. Optimization of factors for enhanced phycoremediation of reactive blue azo dye. *Int J Agric Biol.* 2015; 17(4).
12. Elango G, Roopan SM. Efficacy of SnO₂ nanoparticles toward photocatalytic degradation of methylene blue dye. *J Photochem Photobiol, B.* 2016; 155: 34-8.
13. Ayati A, Shahrak MN, Tanhaei B, Sillanpää M. Emerging adsorptive removal of azo dye by metal–organic frameworks. *Chemosphere.* 2016; 160: 30-44.
14. Ooi J, Lee LY, Hiew BY, Thangalazhy-Gopakumar S, Lim SS, Gan S. Assessment of fish scales waste as a low cost and eco-friendly adsorbent for removal of an azo dye: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Bioresour Technol.* 2017; 245: 656-64.
15. Liu J, Zhou J, Ding Z, Zhao Z, Xu X, Fang Z. Ultrasound irritation enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate with Fe₃O₄ for degradation of azo dye. *Ultrason Sonochem.* 2017; 34: 953-9.
16. Singh RL, Singh PK, Singh RP. Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes—A review. *Int Biodeterior Biodegradation.* 2015; 104: 21-31.
17. Eslami A, Akbari-Adergani B, Mohseni-Bandpei A, Rabbani M, Saghi MH. Synthesis and characterization of a coated Fe-Ag@ ZnO nanorod for the purification of a polluted environmental solution under simulated sunlight irradiation. *Mater Lett.* 2017; 197: 205-8.
18. Aslam Malana M, Parveen S, Beenish Qureshi R. Adsorptive removal of organic dyes from aqueous solutions using acrylic acid–acrylonitrile–N-isopropylacrylamide polymeric gels as adsorbents: linear and non linear isotherms. *Desalination Water Treat.* 2016; 57(47): 22543-50.
19. Gholami Z, Ghadiri SK, Avazpour M, Fard MA, Yousefi N, Talebi SS, et al. Removal of phosphate from aqueous solutions using modified activated carbon prepared from agricultural waste (*Populus caspica*): optimization, kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *Desalination Water Treat.* 2018;133: 177-90.
20. Balarak D, Mahdavi Y, Sadeghi S. Adsorptive removal of acid blue 15 dye (AB15) from aqueous solutions by red mud: characteristics, isotherm and kinetic studies. *Sci J Environ Sci.* 2015; 228(3525): 1-11.

21. Khodadadi M, Saghi MH, Azadi NA, Sadeghi S. Adsorption of chromium VI from aqueous solutions onto nanoparticle sorbent: chitozan-Fe-Zr. *J Mazandaran Univ Med Sci.* 2016; 26(141): 70-82.
22. Khodadadi M, Al-Musawi TJ, Kamranifar M, Saghi MH, Panahi AH. A comparative study of using barberry stem powder and ash as adsorbents for adsorption of humic acid. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2019; 26(25): 26159-69.
23. Hossieni S, Sadeghi S, Saghi MH, Ghadiri SK. Evaluation of photocatalytic process using GO/ZnO nanocomposites under LED irradiation for removal of Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) from aqueous solutions. *Sci J Kurdistan Univ Med Sci.* 2019; 24(4): 1-9.
24. Xu J, Xu D, Zhu B, Cheng B, Jiang C. Adsorptive removal of an anionic dye Congo red by flower-like hierarchical magnesium oxide (MgO)-graphene oxide composite microspheres. *Appl Surf Sci.* 2018; 435: 1136-42.
25. Dareyni F, Amini Mohammadiyeh SA, Zare Sani HR, Saghi MH. Removal of acid black 1 dye from aqueous solution using nano-iron particles. *J Sabzevar Univ Med Sci.* 2014; 20(5): 782-90.
26. Yang N, Zhu S, Zhang D, Xu S. Synthesis and properties of magnetic Fe₃O₄-activated carbon nanocomposite particles for dye removal. *Mater Lett.* 2008; 62(4-5): 645-7.
27. Samarghandi MR, Zarrabi M, Noori Sepehr M, Panahi R, Foroghi M. Removal of Acid Red 14 by pumice stone as a low cost adsorbent: kinetic and equilibrium study. *Iran J Chem Chem Eng.* 2012; 31(3): 19-27.
28. Hoseinzadeh E, Rahmani AR. Producing Activated Carbon from Scrap Tires by Thermo-Chemical Method and Evaluation its Efficiency at Removal Racid Black1 Dye. *IJHE.* 2012; 4(4): 427-38.
29. Ghaneian MT, Ghanizadeh Gh, Gholami M, Ghaderinasab F. Application of Eggshell as a Natural Sorbent for the Removal of Reactive Red 123 Dye from Synthetic Textile Wastewater. *Zahedan J Res Med Sci.* 2010; 11(4): 25-34.